POLYTHIOL COMPOUND, OPTICAL MATERIAL AND OPTICAL PRODUCT OBTAINED BY USING SAME COMPOUND

Patent Number:

IP3236386

Publication date:

1991-10-22

Inventor(s):

OKUBO TAKESHI; others: 02

Applicant(s):

HOYA CORP

Requested Patent:

P6192250

Application Number: JP19900281089 19901019

Priority Number(s):

IPC Classification:

C07D339/08; C08G18/38; G02B1/04; G02B6/00

EC Classification:

Equivalents:

JP1879252C, JP6005323B, JP7005585B

Abstract

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I [X is-(CH2CH2S)n2-H; Y is H or-(CH2)n3-S-X; n1 is 1-5; n2 is 0-2; n3 is 1-5].

EXAMPLE:2, 5-Dimercaptomethyl-1, 4-dithian.

USE:An optical material having high refractive index and large Abbe's number. Providing a polymer having excellent heat resistance, weather resistance and transparency, which is useful as a lens of eyeglasses, accessory, etc.

PREPARATION: For example, diallyl disulfide shown by formula II is reacted with bromine to give a cyclic dimerized bromide shown by formula III. This compound is reacted with thiourea to form isothiuronium salt shown by formula IV. This compound is hydrolyzed with an aqueous solution of sodium hydroxide and made acidic with hydrochloric acid to give a compound shown by formula V wherein group X is H (n2=0), Y is H and n1=1.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

識別記号

(51)Int.Cl.5

FΙ

庁内整理番号

特開平6-192250

技術表示箇所

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

C 0 7 D 339/08	政力训心力	カリ電圧掛う	F I	12 例 32 小面							
C 0 8 G 18/38	NDQ	8620-4 J									
75/00	NTV	7308-4 J									
75/02	NTW	7308-4 J									
				審査請求 有 請求項の数1(全 10 頁)							
(21)出願番号	特願平5-92128		(71)出願人	000113263							
(62)分割の表示	特願平2-2810890	D分割		ホーヤ株式会社							
(22)出願日	平成2年(1990)10	月19日	1	東京都新宿区中落合2丁目7番5号							
			(72)発明者	大久保 毅							
(31)優先権主張番号	特願平1-343298			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー							
(32)優先日	平1 (1989)12月28	В	1	ヤ株式会社内							
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	グエン チョウ							
				東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー							
				ヤ株式会社内							
			(72)発明者	岡田 ▲れい▼介							
				東京都新宿区中落合 2 丁目 7番 5 号 ホー							
				ヤ株式会社内							
			(74)代理人	弁理士 中村 静男 (外1名)							

(54) 【発明の名称 】 ポリチオール化合物

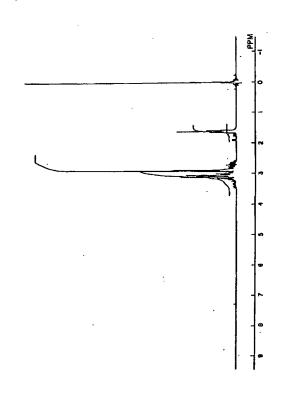
(57)【要約】

【構成】 一般式[1]

【化1】

[式中、Xはー(C H_2 C H_2 S) n_2 - Hであり、 n_1 は $1\sim 5$ の整数であり、 n_2 は $0\sim 2$ の整数である] で示されることを特徴とするポリチオール化合物。

【効果】 本発明の新規ポリチオール化合物は、屈折率及びアッベ数が高い。従ってこのポリチオール化合物を原料として用いて得られた重合体からなる光学材料は、屈折率、アッベ数が高く、耐熱性、耐候性、透明性に優れているので眼鏡レンズ、カメラレンズ等のレンズ、プリズムや、光ファイバー、光ディスク、磁気ディスク等に用いられる記録媒体基板、着色フィルター、赤外線吸収フィルター等の光学製品に好ましく用いられる。



【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式[1]

$$X = S \xrightarrow{n_1} S \xrightarrow{n_2} X$$
[1]

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はポリチオール化合物に関する。本発明のポリチオール化合物は例えば光学材料の有用な原料として用いられ、本発明のポリチオール化合物を用いて得られた光学材料は、高屈折率、低分散を示し、光学的特性に優れており、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録用基板、着色フィルター、赤外線吸収フィルターなどの光学製品に好ましく用いられる。さらに、高屈折率の特徴を生かしたグラス、花ビン等の装飾品等にも用いられる。

[0002]

【従来の技術】プラスチックはガラスに比べると軽量で割れにくく、染色が容易なため近年、各種レンズ等の光学用途に使用されている。このためのプラスチック材料としてはポリエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)やポリメチルメタクリレート(PMMA)が一般に用いられている。しかし、これらのプラスチック材料の屈折率は1.50以下であり例えばレンズ材料に用いた場合度数が強くなるとレンズの肉厚を厚くしなければならなくなり、軽量といったプラスチックの優位性が失われるばかりでなく、眼鏡用レンズとした場合は審美性が悪くなるので好ましくなかった。また特に、凹レンズの場合はレンズの周囲の厚さが厚くなり複屈折や色収差が生じ、好ましくなかった。そのため、比重の低いプラスチックの特徴を生かしつつ、レンズの厚さを薄くでき、かつ色収差の少ない高屈折率、低分散プ

ラスチック材料が望まれている。そのための材料としては、テトラクロロメタキシリレンジチオールや1,3,5ートリメルカプトベンゼンと、ジイソシアネート化合物との重合体が特開昭63-46213号公報に開示されている。また、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートとジイソシアネートとの重合体が特開昭64-26622号公報に開示されている。さらには、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートとビニル化合物との重合体が特開昭63-309509号公報に開示されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭63-46213号公報に記載のチオール化合物は屈折率が高いもののアッベ数が低く、またこれを原料とした重合体はアッベ数が低く、また耐候性に劣るといった欠点がある。また、特開昭64-26622号公報や特開昭63-309509号公報に記載のチオール化合物はアッベ数が大きいものの屈折率が低く、またこれを原料とした重合体は屈折率が低く、また耐熱性に劣るといった欠点がある。

【0004】従って、本発明の目的は上記欠点を解消した光学材料を得るに好適な新規なポリチオール化合物を 提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の目的を 達成するためになされたものであり、本発明の新規なチ オール化合物は一般式[1]で示されることを特徴とす

[0006]

[式中、Xは一(CH2 CH2 S) n2 一Hであり、n 1 は1~5の整数であり、n2 は0~2の整数である] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の新規ポリチオール化合物は、上記の一般式[1]で示されるように、脂環式スルフィドである1,4一ジチアン環を有し、かつこの1,4一ジチアン環の2,5一位にアルキレン基または含硫黄アルキレン基を介して、それぞれチオール基が結合していることを特徴としている。このような構

造を有するポリチオール化合物は、それ自体の屈折率及びアッベ数が高いので、このポリチオール化合物を用いて重合体を製造した場合に、重合体の屈折率及びアッベ数も高いものとなる。またこのポリチオール化合物中の1,4ージチアン環は剛直であるため、このポリチオール化合物を用いて重合体を製造した場合、その重合体に高耐熱性、優れた機械的物性を与える。

【0007】次に一般式[1]においてn: が1から

5、n2 が0から2の整数に限定した理由を述べる。n 1が0では、ポリチオール化合物を用いて得られる重合 体がもろくなり、耐衝撃性が低下し、一方 n i が 6 以上 となると、ポリチオール化合物の屈折率が低下し、得ら れる重合体の屈折率が低下し、耐熱性も低下する傾向に あり好ましくない。また、n2 が3以上になると、ポリ

チオール化合物を用いて得られる重合体の耐熱性が低下

【0008】本発明のポリチオール化合物は一般式 [1] において、例えばXが水素原子($n_2 = 0$)、n1 = 1 の場合、次式に示される方法により合成すること ができる。

[0009]

【化3】

$$S-S \longrightarrow Br \longrightarrow Br \longrightarrow S$$

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \\ \text{S} & \text{NH}_2 \\ \text{S} & \text{S} & \text{NH}_2 \\ \text{Br} & \text{HI}_2 \\ \\ \text{NH}_2 & \text{S} & \text{S} & \text{NH}_2 \\ \end{array}$$

すなわち、ジアリルジスルフィドに臭素を反応させ、環 化二量化した臭素化物にチオ尿素を反応させイソチウロ ニウム塩を生成させる。このものを水酸化ナトリウム水 溶液で加水分解した後、塩酸酸性にすることにより目的 とするポリチオール化合物を得ることができる。

【0010】上記でその合成方法を示した、Xが水素原 子($n_2 = 0$)、 $n_1 = 1$ のチオール化合物以外の、一 般式[1]のポリチオール化合物として以下のものが挙 げられる。

[0011] 【化4】

HIS
$$S \rightarrow SH$$

次に本発明のポリチオール化合物を用いて得られる光学 材料の好ましい具体例について述べる。この光学材料 は、上記一般式[1]で示されたポリチオール化合物 (a1)を少なくとも含む成分(A)と、一分子内に二 つ以上のビニル基を有する化合物(bi)、一分子内に 二つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物 (bz)及び一分子内に一つ以上のビニル基と一つ以上 のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物(b3)の うちの少なくとも一種を含む成分(B)とを少なくとも

含む混合物を重合させることにより得られる重合体を使用する。ここに成分(A)中の一般式[1]の化合物(a1)については、既に詳述したので、その説明を省略する。

【0012】成分(A)中には、重合体の物性等を適宜 改良するために、一般式[1]で示される化合物

(a1)以外に、一分子内にメルカプト基および/また はヒドロキシ基を有し、かつ一分子内のメルカプト基と ヒドロキシ基の総数が2以上の化合物(az)を一種も しくは二種以上含んでいてもよい。この化合物 (a2) としては、具体的にはトリメチロールプロパン、1,2 ーエタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、テ トラキスメルカプトメチルメタン、ペンタエリスリトー ルテトラキスメルカプトプロピオネート、ペンタエリス リトールテトラキスメルカプトアセテート、2ーメルカ プトエタノール、2, 3ージメルカプトプロパノール、 1. 2 - ジヒドロキシー3 - メルカプトプロパン、4 -メルカプトフェノール、1,2-ベンゼンジチオール、 1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオ ール、1、3、5ーベンゼントリチオール、1、2ージ メルカプトメチルベンゼン、1、3-ジメルカプトメチ ルベンゼン、1, 4-ジメルカプトメチルベンゼン、 1, 3, 5ートリメルカプトメチルベンゼン、トルエン -3, 4-ジチオール、4, 4'-ジヒドロキシフェニ ルスルフィド等が挙げられる。

【0013】なお一般式 [1] で示される化合物 (a1) の使用量は、成分 (A) の総量に対して、0. 1-100mol%であり、好ましくは10-100mol%である。

【0014】成分(B)に使用されるビニル基含有化合 30 物(bı)としては、具体的にはジビニルベンゼン、エ チレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロ ールプロパントリ(メタ)アクリレート、一分子内に少 なくとも二つ以上の(メタ)アクリロキシ基を含むウレ タン変性(メタ)アクリレート、エポキシ変性(メタ) アクリレート、ポリエステル変性(メタ)アクリレート 等が挙げられる。(なお、上記(メタ)アクリレートは アクリレートとメタクリレートの両者を意味し、(メ タ) アクリロキシ基は、アクリロキシ基とメタクリロキ シ基の両者を意味する。) また成分(B) に使用される 40 イソ(チオ)シアネート基含有化合物(b2)としては キシリレンジイソ (チオ) シアネート、3, 3' ージク ロロジフェニルー4, 4'ージイソ(チオ)シアネー ト、4,4'ージフェニルメタンジイソ(チオ)シアネ ート、ヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、2, 2', 5, 5'ーテトラクロロジフェニルー4, 4'ー ジイソ (チオ) シアネート、トリレンジイソ (チオ) シ アネート等が挙げられる。なお、本明細書においてイソ (チオ) シアネートとはイソシアネートとイソチオシア ネートの両者を意味する。さらに、一つ以上のシクロへ 50

キシル環を有するものとして、ビス(イソ(チオ)シア ネートメチル)シクロヘキサン、ビス(4ーイソ(チ オ) シアネートシクロヘキシル) メタン、ビス (4-イ ソ (チオ) シアネートメチルシクロヘキシル) メタン、 シクロヘキサンジイソ (チオ) シアネート、イソフォロ ンジイソ(チオ)シアネート、2,5-ビス(イソ(チ オ) シアネートメチル) ビシクロ [2, 2, 2] オクタ ン、2,5-ビス(イソ(チオ)シアネートメチル)ビ シクロ[2, 2, 1] ヘプタン、2ーイソ(チオ)シア ネートメチルー3ー(3ーイソ(チオ)シアネートプロ ピル) -5-イソ(チオ)シアネートメチルービシクロ [2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソ (チオ) シアネー トメチルー3ー(3ーイソ(チオ)シアネートプロピ ル) -6-イソ (チオ) シアネートメチルービシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2ーイソ (チオ) シアネート メチルー2ー [3ーイソ (チオ) シアネートプロピル] -5-イソ(チオ)シアネートメチルービシクロ[2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソ (チオ) シアネートメチ ルー2ー(3ーイソ(チオ)シアネートプロピル)-6 ーイソ(チオ)シアネートメチルービシクロ「2.2. 1] ーヘプタン、2ーイソ(チオ)シアネートメチルー 3-(3-イソ(チオ)シアネートプロピル)-6-(2-イソ(チオ)シアネートエチル)ービシクロ [2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソ (チオ) シアネー トメチルー3ー(3ーイソ(チオ)シアネートプロピ ル) -6-(2-イソ(チオ)シアネートエチル)ービ シクロ[2, 2, 1] ーヘプタン、2ーイソ(チオ)シ アネートメチルー2ー (3ーイソ (チオ) シアネートプ ロピル) -5-(2-イソ(チオ)シアネートエチル) ービシクロ[2, 2, 1]ーヘプタン、2ーイソ(チ オ)シアネートメチルー2ー(3ーイソ(チオ)シアネ ートプロピル) -6-(2-イソ(チオ)シアネートエ

【0015】また、成分(B)に使用されるビニル基およびイソ(チオ)シアネート基含有化合物(b3)としては、2-(メタ)アクリロキシエチルイソ(チオ)シアネート、(メタ)アクリロイルイソ(チオ)シアネート等が挙げられる。

チル)ービシクロ[2, 2, 1]ーヘプタン等が挙げら

れる。

【0016】成分(B)中にビニル基が混入している場合は成分(A)の重合官能基が全てメルカプト基であるのが好ましく、成分(A)中にヒドロキシ基が混入していると重合度が上がらず、得られた重合体の機械物性の低下を招く場合がある。

【0017】光学材料を製造するに際して、上記成分 (A) および成分(B) 以外に、他のモノマーも適宜使 用することができる。

【0018】さらに、耐候性改良のため、紫外線吸収 剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料などの添加剤を 適宜加えてもよい。また、重合反応性向上のための触媒 を適宜使用してもよく、例えばメルカプト基とビニル基 との反応性向上のためには有機過酸化物、アゾ化合物や 塩基性触媒が効果的であり、メルカプト基やヒドロキシ 基と、イソ(チオ)シアネート基との反応性向上のため には有機スズ化合物、アミン化合物などが効果的であ る。

【0019】一例として本発明のポリチオール化合物を用いて光学材料を製造するための方法について述べると以下の通りである。上記成分(A)、成分(B)及び添加剤や触媒の均一混合物を公知の注型重合法、すなわちガラス製または金属製のモールドと樹脂製のガスケットを組合せた型の中に注入し、加熱して硬化させる。この時、成形後の樹脂の取り出しを容易にするためにあらかじめモールドを離型処理したり、成分(A)及び成分

(B) の混合物中に離型剤を混合してもよい。重合温度は、使用する化合物により異なるが、一般には-20~+150°Cで、重合時間は0.5~72時間である。光学材料は通常の分散染料を用い、水もしくは有機溶媒中で容易に染色が可能であり、この際さらに染色を容易にするために、キャリアーを加えたり加熱しても良い。

【0020】このようにして得られた光学材料は、これに限定されるものではないが、プラスチックレンズ等の光学製品として特に好ましく用いられる。

[0021]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】(物性の評価)実施例で得られたポリチオール化合物、応用例で得られた重合体および比較応用例で得られた重合体の物性評価は以下の様にして行なった。

屈折率 (no) とアッベ数 (vo)

アタゴ社製アッベ屈折率計3Tを用いて20℃にて測定した。

外 観

肉眼により観察した。

耐候性

サンシャインカーボンアークランプを装備したウエザーメーターにプラスチックレンズをセットし200時間経過したところでプラスチックレンズを取り出し、試験前 40のプラスチックレンズと色相を比較した。評価基準は変化なし(〇)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

耐熱性

リガク社製TMA装置により $0.5m\phi$ のピンを用いて10gfの荷重でTMA測定を行ない、10 C /m in の昇温で得られたチャートのピーク温度により評価した。 光学歪

シュリーレン法による目視観察を行なった。歪の無いものを○、歪のあるものを×とした。

【0023】(実施例1)

本発明のポリチオール化合物である2,5ージメルカプ <u>トメチルー1, 4ージチアン(S-1)(一般式[1]</u> $においてX=H(n_2=0)$ 、 $n_1=1$)の製造例 22. 9g(0.157mol)のジアリルジスルフィド を780mlのジクロロメタンに溶解した溶液に25. 0g(0.157mol)の臭素を-78℃にて1時間か けて滴下した。そして、-20℃まで昇温し、その温度 にて8時間攪拌した後、減圧下でジクロロメタンを除去 した。その残渣に100m1のエタノールと23.9g (0.314mol) のチオ尿素を加え、1.5時間還流 した。生成した沈殿を濾別し、エタノールで数回洗浄し た後乾燥させた。水73mlにこの沈殿を分散させ、窒 素雰囲気下で還流させながら64.2gの15%水酸化 ナトリウム水溶液を1時間かけて滴下し、その後さらに 1時間還流させた。冷却後、反応混合物を6N-塩酸で 酸性にしベンゼンで抽出した。抽出物からベンゼンを減 圧下で除き、残渣を2×10-2mmHgで蒸留し沸点が12 1.5℃の留分22.6g(収率68%)を得た。この ものの屈折率は1.646、アッベ数は35.2であっ た。以下にこの新規ポリチオール化合物の構造決定のた めの分析結果を示す。

【0024】 元素分析値

 C
 H
 S

 理論値(%)
 33.9
 5.65
 60.4

 分析値(%)
 33.8
 5.80
 60.0

¹H−NMR(溶媒:CDCl₃、内部標準物質:TMS)

30 δ (ppm) = 1. 62 (t, 1H) 2. 88~3. 14 (m, 5H)

I R

2545cm⁻¹ (チオールの v s_H)

なお、この新規ポリチオール化合物 2, 5-ジメルカプ トメチルー1, 4-ジチアン(S-1) の $^{\dagger}H-NMR$ スペクトルを図 1 に、 IR スペクトルを図 2 に示す。

【0025】(実施例2) 本発明のポリチオール化合物である2, 5ービス(2ーメルカプトエチルチオメチル)-1, 4ージチアン(S-2)(一般式[1]においてX=-CH2 CH2 SH(n2=1)、n1=1)の製造例

実施例1で得られた2.5ージメルカプトメチルー1,4ージチアン(S-1)21.2g(0.1mol)を15%水酸化ナトリウム水溶液58.7gに溶解しベンジルトリメチルアンモニウムクロライド100mgの存在下、18.0g(0.3mol)のチイランを200mlのベンゼンに溶解したものを加え、室温にて12時間反応させた。その後0molにて濃塩酸を、水相のpHが1になるまで提拌しながら加え、ベンゼン層を分離、水洗し、減圧下ベンゼンを溜去することにより目的物である2.5mol

9

ビス (2-メルカプトエチルチオメチル) -1 , 4-ジチアン (S-2) 2 4 .6 g (収率 7.4%) を得た。 【<math>0026】 (実施例3)

本発明のポリチオール化合物である 2, 5 ービス (3 ー メルカプトプロピル) -1, 4 ージチアン (S-4) (-般式 [1] においてX=H <math>(nz=0)、 $n_1=3$ の製造例

22. 9g(0.157mol)のジアリルジスルフィド を780mlのジクロロメタンに溶解した溶液に25.0 g (0. 157mol)の臭素を-78℃にて1時間かけ て滴下した。そして-20℃まで昇温し、その温度に8 時間攪拌した後、減圧下でジクロロメタンを除去した。 残留物に乾燥テトラヒドロフラン300mlを加えー10 ℃に冷却し、攪拌しながらビニルマグネシウムブロマイ ドの1. 0Mーテトラヒドロフラン溶液を329ml滴下 し、その後0℃で2時間、室温で12時間攪拌した。反 応混合物を水中に投入し、ベンゼンで抽出し、抽出液か ら減圧下ベンゼンを溜去した。次にこの残留物を200 槇のベンゼンに溶解し硫化水素を吹き込みながら室温に て 4 時間反応させた。その後、減圧下にベンゼンを溜去 20 し目的物である2,5-ビス(3-メルカプトプロピ ル) -1, 4-ジチアン(S-4) 25.7g(収率6 1%)を得た。

【0027】(応用例1)

本発明のポリチオール化合物を用いた光学材料の製造例実施例1で得られた2、5ージメルカプトメチルー1、4ージチアン(S-1)0.1 mol、mーキシリレンジイソシアネート(XDI)0.1 mol およびジブチルスズジラウレート(DBTDL)1×10 $^{-5}$ mol の混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、50 $^{\circ}$ で10時間、その後60 $^{\circ}$ で5時間、さらに120 $^{\circ}$ で3時間加熱重合させレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性を表1に示す。表1から、本応用例1の重合体は無色透明であり、屈折率($^{\circ}$ のは1.66と非常に高く、アッベ数($^{\circ}$ 0)も32と高い(低分散)ものであり、耐候性、耐熱性($^{\circ}$ 7 $^{\circ}$ 0)に優れ、光学歪の無いものであった。

【0028】(応用例2~18)

本発明のポリチオール化合物を用いた他の光学材料の製 造例 表 1 および表 2 に示したモノマー組成物を使用し、重合条件を適宜変更した以外は応用例 1 と同様の操作を行ない、レンズ形状の重合体を得た。これらの重合体の諸物性を表 1 および表 2 に示す。これらの表から、本応用例 $2 \sim 1$ 8の重合体も無色透明であり、屈折率(n_D)は $1.58 \sim 1.66$ と非常に高く、アッベ数(v_D)も $32 \sim 43$ と高い(低分散)ものであり、耐候性、耐熱性($94 \sim 128$ $\mathbb C$)に優れ、光学歪の無いものであっ

10

【0029】特に、応用例1~7及び17~18の重合体は、アッベ数が32~38であり、この範囲のアッベ数を有する従来の重合体と比べ、屈折率が1.62~ 1.66と高いものであった。

【0030】また、応用例8~16の重合体は、屈折率が1.58~1.62であり、この範囲の屈折率を有する従来の重合体と比べアッベ数が38~43と高いものであった。

【0031】(比較応用例1)ペンタエリスリトールテ トラキスメルカプトプロピオネート(PETMP) O. 1 mol 、mーキシリレンジイソシアネート (XDI) 0. 2mol およびジブチルスズジラウレート (DBTD L) 1×10⁻⁴ mol の混合物を均一に攪拌し、二枚のレ ンズ成形用ガラス型に注入し、50℃で10時間、その 後60℃で5時間、さらに120℃で3時間加熱重合さ せレンズ形状の重合体を得た。得られた重合体の諸物性 を表2に示す。表2から、本比較応用例1の重合体は無 色透明で光学歪も観察されなかったが、 np / vp が 1. 59/36と低く、耐熱性も86℃と劣っていた。 【0032】(比較応用例2,3)表2に示したモノマ 一組成物を使用した以外は比較応用例1と同様の操作を 行ない、レンズ形状の重合体を得た。これらの重合体の 諸物性を表2に示した。表2から、本比較応用例2の重 合体は屈折率が1.67と高く、耐熱性(94℃)にも 優れているが、耐候性に劣り、光学歪が観察された。ま た、本比較応用例3の重合体は、無色透明で光学歪は観 察されず、耐候性は優れていたが、屈折率が1.53と 低く、耐熱性が65℃と劣るものであった。

[0033]

【表1】

40

			1	11																12			
	光学面	0		0		0		0	-	0		0		0		0		0		0		0	
	耐候性	0		0		0		0		0		0		0		0		0		0		0	
	耐熱性 (°C)	97		121		86	÷	101		94		103		128		108		118		. 86		121	
	外観	無色透明		*		*		*		ŧ		*		ŧ		*		È	٠	*		į	
11	no / vo	1.66/32		1.64/34		1.62/37		1.64/36		1.64/35		1.63/34		1.62/38		1.62/38		1.80/40		1.61/40		1.80/40	
	重合触媒(mol)	DBIDL	(1×10^{-5})	DBTDL	(4×10-4)	DBTDL	(1×10^{-4})	DBTDL	(2×10^{-4})	ADVN	(1×10^{-3})	ADVN	(1.5×10^{-3})	ADVN/DBTDL	$(2\times10^{-3}/1\times10^{-5})$	DMTDC1	(1×10^{-4})	DBTDC1	(4×10^{-4})	DATTOCI	(2×10^{-4})	DBTDC1	(1.5×10^{-4})
	成分 (B) (nol) 重合触媒(nol)	XDI	(0.1)				(0.17/0.02)		(0.34)			DVB	(0.14)	WE1/XDI	(0.1/0.1)	H6-XDI	(0.1)	H6-XDI	(0.10)	H6-MD1	(0.1)	H6-XD1/H6-MD1	(0.08/0.02)
	応用例No 成分 (A) (mol)	S-1	(0.1)	S-1/4-MP	(0.1/0.03)	S-4/PETMA/DHPS	(0.1/0.04/0.01)	S-2/TMP/DMB	(0.15/0.08/0.1)	S-1/EDT	(0.1/0.01)	S-1/PETMP	(0.1/0.02)	S-1	(0.125)	S-1	(0.1)	S-1/PETMA	(0.08/0.02)	S-2	(0.1)	S-1/PETMP	(0.08/0.01)
	応用例No.	1		2		တ		₩.		Co	•	9		1		∞		6		10		=======================================	

【0034】 【表2】

			1	3															14			
	光学歪	0		0		0		0		0		0		0			0		×		0	
	耐候性	0		0		0		0		0		0		0			0		×		0	
	耐熱性 (°C)	108		100		109		103		100		101		97			. 98		76		85	
	外観	無色透明		*		*	-	*		*		*		Ł			無色透明		淡黄色		無色透明	
	no / on	1.60/40		1.61/39		1.59/42		1.60/40		1.58/43		1.65/32		1.65/33			1.59/36		1.67/28		1.58/52	
表 2	成分(B)(mol)重合触媒(mol)	DMTDCI	(1×10^{-4})	DBTDL	(8×10^{-5})	DBTDL	(8×10-5)	DMTDC#	(1×10^{-5})	DMTTDC#	(1×10^{-5})	DBTDL	(1×10^{-5})	DBTDL	(1×10 ⁻⁵)		DBTDL	(1×10^{-4})	DBTDL	(1.5×10^{-4})	ADVN	(2×10^{-3})
		H6-XDI	(0.5)	H6-XDI	(0.115)	H6-XDI	(0.13)	H6-XDI	(0.1)	H6-XDI	(0.1)	IQX	(0.1)	IQX	(0.1)		lax	(0.2)	IQX	(0.3)	DAPE	(0.2)
	応用例Ne 成分(A) (mol)	S-1/PETMP	(0.85/0.075)	S-1/1.2-DHB	(0.1/0.015)	S-1/TC	(0.1/0.02)	S-2/PETMA	(0.08/0.02)	S-4/PETMA	(0.08/0.01)	S-2/PETWA	(0.08/0.02)	S-4/PETMA	(0.08/0.01)	AINO.	PETMP	(0.1)	1,3,5-TMB	(0.2)	PETWP	(0.1)
	応用例No.	12		13		14		15		16		17		18		比較応用例No.	-		7		တ	

[0035]

【表3】

15

表 3

(表1,表2の略号表)

S-1:

S-2:

S - 4 :

XDI:m-キシリレンジイソシアネート

EDT:エタンジチオール

PETMA: ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトアセテート

EDMA: エチレングリコールジメタクリレート

PETMP: ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート

DVB:ジビニルベンゼン

4-MP:4-メルカプトフェノール

TMP:トリメチロールプロパン

1, 2-DHB: 1, 2-ジヒドロキシベンゼン

DMB: 1, 3-ジメルカプトペンゼン

TG: 3-メルカプト-1, 2-ジヒドロキシプロパン

DPMDI: ジフェニルメタンジイソシアネート

DHPS: 4, 4' - ジヒドロキシフェニルスルフィド

IPDI: イソフォロンジイソシアネート

H6-XDI: 1. 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン

H6-MDI: ピス (4-イソシアネートシクロヘキシル) メタン

MEI: 2-メタクリロキシエチルイソシアネート

TDI: トリレンジイソシアネート

DBTDL:ジプチルスズジラウレート

DMTDC &: ジメチルスズジクロライド

DBTDC &: ジブチルスズジクロライド

ADVN:アゾピスジメチルバレロニトリル

1, 3, 5-TMB: 1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン

DAPE: ジアリリデンペンタエリスリット

[0036]

【発明の効果】本発明の新規ポリチオール化合物は、屈 折率及びアッベ数が高い。従ってこのポリチオール化合 物を原料として用いて得られた重合体からなる光学材料 は、屈折率、アッベ数が高く、耐熱性、耐候性、透明性 に優れているので眼鏡レンズ、カメラレンズ等のレン ズ、プリズムや、光ファイバー、光ディスク、磁気ディ スク等に用いられる記録媒体基板、着色フィルター、赤 外線吸収フィルター等の光学製品に好ましく用いられる。さらに、高屈折率の特徴を生かしたグラス、花ビン 等の装飾品等にも用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、実施例1で得られたポリチオール化合物の 1H-NMRスペクトルを示す図である。

【図2】は、実施例1で得られたポリチオール化合物の IRスペクトルを示す図である。

16

